

DERWENT-ACC-NO: 1996-358603

DERWENT-WEEK: 200121

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Silicone compsn. forming cured prod. which does not electrify - comprises organo:polysiloxane and high oily absorbent material

PRIORITY-DATA: 1994JP-0334328 (December 16, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO MAIN-IPC	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
JP 08170018 A	July 2, 1996	N/A	007 C08L 083/04
JP 3153088 B2	April 3, 2001	N/A	008 C08L 083/04

INT-CL (IPC): C08K003/00, C08K005/09, C08L083/04, C08L083/04, C08L101:00, C08L083/04, C08L101:00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08170018A

BASIC-ABSTRACT:

The silicone compsn. contains (A) organopolysiloxane of formula $R1aSiO(4-a)/2$ (I) and (B) highly oil absorbent material. In (I), $R1 =$ (substd.) monovalent hydrocarbon gp.; $a = 1.99$ and 2.02 .

Pref. (A) is a linear polyorganosiloxane in which methyl gp. accounts for 50 mol.% of $R1$ and which has a viscosity of 1000 cSt. or higher at 25deg.C.. It is blocked with di(tri)methylvinylsiloxy, methylphenylvinylsiloxy, methyldivinylsiloxy or trivinylsiloxy gp. at the terminal of molecular chain. Most pref. are methylvinyl polysiloxane, methylphenyl polysiloxane, methylvinylphenyl polysiloxane and methylfluoroalkyl polysiloxane. (B) includes natural clay powder, activated clay, synthetic clay, smectite, porous clay, silica gel, pptd. silica, fumed silica, perlite, peat moss, kapok, pulp, synthetic fibre nonwoven fabric, polyurethane foam, cork, metal soap, 1212-hydroxystearic acid, dibenzylidene sorbitol, aminoacid derivs., alginic

acid, sodium alginate, polystyrene-polybutadiene polymer, norbornene polymer and sulphonated ethylene-propylene terpolymer.

ADVANTAGE - The silicone compsn. does not cause lowering of adhesiveness and other physical properties, and forms cured prod. which is not electrified and does not absorb dust even after a long period of time.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平8-170018

(43)公開日 平成8年(1996)7月2日

(51)Int.Cl.⁶ 譲別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
C 08 L 83/04 L R Y
C 08 K 3/00 L R X
5/09 L R T
// (C 08 L 83/04
101:00)

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全7頁)

(21)出願番号	特願平6-334328	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22)出願日	平成6年(1994)12月16日	(72)発明者	井上 駿夫 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料 技術研究所内
		(72)発明者	高村 融 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信 越化学工業株式会社本社内
		(72)発明者	坂脇 功晃 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信 越化学工業株式会社本社内
		(74)代理人	弁理士 岩見谷 周志

(54)【発明の名称】シリコーン組成物

(57)【要約】

【構成】(A)下記平均組成式(1):

$R^1_a \cdot SiO_{(4-a)/2}$ (1)

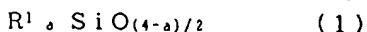
(式中、 R^1 は独立に非置換又は置換の1価炭化水素基であり、aは1.99~2.02である)で表されるオルガノポリシロキサン、及び(B)高吸油性材料を含有するシリコーン組成物。

【効果】硬化後に遊離したオイル状の低分子シリコーンを高吸油性材料が吸収するため、硬化物が帶電するのを防止することができ、長期間経過後も、硬化物の表面、及びその周囲に塵芥が吸着するのを防止することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記平均組成式(1) :



(式中、 R^1 は独立に非置換又は置換の1価炭化水素基であり、 a は1.99～2.02である)で表されるオルガノポリシロキサン、及び(B)高吸油性材料を含有するシリコーン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塵芥を吸着しにくいシリコーンゴムを得ることができるシリコーン組成物に関する。

【0002】

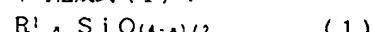
【従来の技術】シリコーンゴムは、耐熱性、耐寒性、電気特性、及び耐候性等に優れ、また生理不活性であるため多くの分野で使用されている。一般に、シリコーンゴムは、その主成分であるオルガノポリシロキサンが帶電し易いため、大気中の塵埃を吸着し易いという欠点がある。特に、建築分野におけるガラス同士の接着用、金属とガラスとの接着用、コンクリート目地のシール用、ガラス保持のガスケット用等のような外観を重視する場所にシリコーン組成物を用いる場合には、表面が著しく汚れて美観を損ねるという欠点がある。特に、硬化後に、低分子量のオルガノポリシロキサンを遊離する組成物はこの傾向が強い。塵埃の吸着を防止することを目的として、シリコーン組成物に、ポリオキシエチレン基、ソルビタン残基、或いは二糖類残基等を有する界面活性剤を添加配合する方法が提案されている。しかし、この方法では、多量の界面活性剤を添加しなければならぬため、硬化後の接着性が低下するという欠点がある。また、低分子量のオルガノポリシロキサンを極力除去したシリコーン組成物も提案されているが、低分子ポリシロキサンを組成物から除去するには、コストが高くなるという欠点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、硬化後に接着性等の物性を低下させることなく、また塵芥を吸着しにくいシリコーンゴムを安価に得ることができるシリコーン組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)下記平均組成式(1) :



(式中、 R^1 は独立に非置換又は置換の1価炭化水素基であり、 a は1.99～2.02である)で表されるオルガノポリシロキサン、及び(B)高吸油性材料を含有するシリコーン組成物である。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。

(A) 成分

本発明に用いる(A)成分のオルガノポリシロキサンと

2

しては、下記平均組成式(1) :



で表され、式中、 a が、1.99～2.02であり、 R^1 が非置換又は置換の1価炭化水素基である線状構造のオルガノポリシロキサンであれば、特に制限はない。上記式中、 R^1 で表される非置換又は置換の1価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基、トリール基などのアリール基；又はこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の1部または全部をハロゲン原子、シアノ基、メルカプト基などで置換した基、例えば3,3,3-トリフルオロプロピル基、シアノプロピル基、メルカプトプロピル基等を挙げることができる。本発明に用いる(A)成分のオルガノポリシロキサンは、上記 R^1 の少なくとも50モル%がメチル基であり、25°Cにおける粘度が1000cSt以上の線状構造体が好ましい。このように、 R^1 の50モル%以上がメチル基のオルガノポリシロキサンを用いることにより離型性が良好となる。

【0006】本発明に用いる(A)成分のオルガノポリシロキサンは、分子鎖末端がシラノール基、ジメチルビニルシロキシ基、トリメチルシロキシ基、メチルフェニルビニルシロキシ基、メチルジビニルシロキシ基、トリビニルシロキシ基等で封鎖されたものを挙げることができる。また、粘度を1000cSt以上のすることにより、得られる硬化物を好適なゴム状物にすることができる。本発明に用いる(A)成分のオルガノポリシロキサンの平均重合度は、上記粘度の範囲内になるように適宜調節できるが、生ゴム状のもので、7,000～10,000のもの、オイル状のもので300～3,000のものが好ましい。

【0007】本発明に用いる(A)成分のオルガノポリシロキサンとして、特に好ましいものは、ジメチルポリシロキサン、メチルビニルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルフェニルビニルポリシロキサン、メチルフルオロアルキルポリシロキサンを挙げることができる。このようなオルガノポリシロキサンは、例えばオリゴマーとしてよく知られている環状ポリシロキサンを酸またはアルカリ触媒の存在下で開環重合することによって作られるが、これはまたオルガノクロロシランの(共)加水分解物を縮合触媒または平衡化触媒の存在下で重合することによって得ることができる。

【0008】(B) 成分

本発明に用いる高吸油性材料としては、吸蔵型、ゲル化型、自己膨潤型のいずれの形態のものでもよい。吸蔵型高吸油性材料としては、無機系のものとして、例えば、天然クレイ粉末、活性白土、合成粘土、有機ースメクタイト(例えば、ベントナイトの層間にジメチルオクタデシルアンモニウム等の4級アンモニウムイオンを注入した、有機-ベントナイト)、粘土多孔体などのクレ

50

イ；シリカゲル、沈降シリカ、ヒュームドシリカなどの非晶質シリカ；パーライト等を挙げることができ、有機系のものとして、例えば、ピートモス、カボック、バルブ、合成繊維不織布（ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、アクリル、ポリエチレン等）、ポリウレタンフォーム、コルク、ソルボセイン等を挙げができる。ゲル化型高吸油性材料としては、例えば、金属石鹼、1,2,1,2ヒドロキシステアリン酸、ジベンジリデンソルビトール、ジトリリデンソルビトール、アミノ酸誘導体、アルギン酸やそのナトリウム塩等を挙げるとことができる。上記金属石鹼としては、例えば、Li, Be, Mg, Al, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Cd, Ba, Pb, Ce等と、ステアリン酸、パルミチン酸、ミルスチン酸、オレイン酸等との金属石鹼がある。上記アミノ酸誘導体としては、例えば、n-ラウロイル- α -グルタミン酸- α , γ -ジ- n -ブチラミド等がある。

【0009】自己膨潤型高吸油性材料としては、例えば、ポリスチレン-ポリブタジエンポリマー、ノルボルネンポリマー、スルホン化エチレン-プロピレンターポリマー等の親油性モノマーの低架橋重合体からなる高吸油性ポリマーを挙げができる。これらの高吸油性材は、単独、或いはこれらの2種以上を組み合わせて使用してもよい。また、特に、多孔質の吸収型高吸油性材料と、ゲル化型若しくは自己膨潤型高吸油性材料との組み合わせは、吸油効果を更に向上するので好ましい。

（B）成分の配合量は、上記（A）成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対し、1～100重量部が好ましく、さらに好ましくは、5～80重量部である。なお、配合量が少な過ぎると、（B）成分の効果が発揮しない場合があり、多過ぎると、作業性や、硬化後における接着性等の物性が低下する場合がある。

【0010】その他の成分

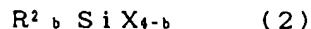
本発明の組成物は、保管時、輸送時等は、上記成分でよいが、硬化性組成物としては、上記成分の外、硬化剤、充填剤等を配合するのが好ましい。

（硬化剤）硬化剤は、本発明の組成物に硬化性を付与するために添加される。硬化剤は、意図する硬化性の型に応じて選択される。

【0011】(i) 縮合硬化型

組成物を縮合型とする場合には、硬化剤として加水分解性基を有するオルガノシランと縮合触媒との組合せが用いられる。このとき、前記（A）成分のオルガノポリシロキサンとしては、通常、両末端にシラノール基を有す

るもののが使用される。加水分解性基を有すオルガノシランは、架橋剤として作用するものであり、例えば、一般式（2）



（式中、R²は炭素数1～6の非置換又は置換の1価炭化水素基であり、Xは加水分解性基であり、bは0～2の整数である）で示される有機けい素化合物及びその加水分解縮合物を挙げができる。上記式中、加水分解性基としては、例えば、アセトキシ基、オクタノイル

オキシ基、ベンゾイルオキシ基などのアシロキシ基；ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルケトオキシム基などのケトオキシム基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などのアルコキシ基；イソプロペニルオキシ基、1-エチル-2-メチルビニルオキシ基などのアルケニルオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基などのアミノ基；ジメチルアミノキシ基、ジエチルアミノキシ基などのアミノキシ基；N-メチルアセトアミド基、N-エチルアセトアミド基、N-メチルベンズアミド基などのアミド基等を挙げができる。

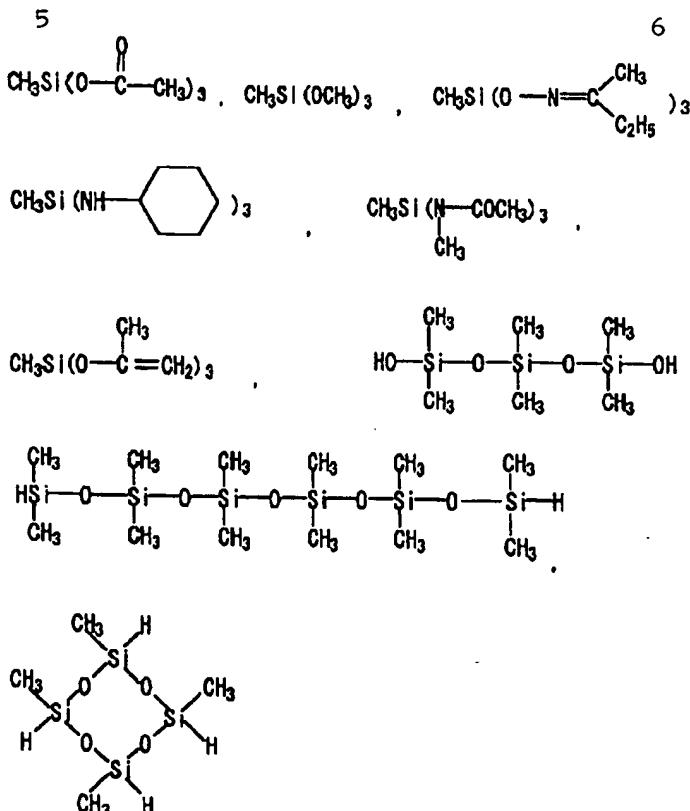
【0012】この有機けい素化合物は、その分子中に前記したような加水分解可能な基を少なくとも2個有することが必須である他は特に制限はないが好適には3個以上有することが好ましく、又けい素原子には加水分解可能な基以外の基が結合していても良く、又その分子構造はシラン又はシロキサン構造の何れであっても良い。特に、シロキサン構造のものにあっては直鎖状、分岐鎖状或いは環状の何れでも良い。上記式中、R²は炭素数1～6の非置換又は置換の1価炭化水素基としては、例え

ば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基などのアリール基；2-フェニルエチル基などのアラルキル基；(CH₃)₂C=N-(CH₂)₃-、(CH₃)₂H₅C=N-(CH₂)₃-等のイミノアルキル基；或いはこれらの基の水素原子の一部若しくは全部が塩素原子などのハロゲン原子等で置換された基、例え

ば、トリフロロプロピル基等を挙げができる。上記一般式（2）の有機けい素化合物の加水分解物としては、例えば、

【0013】

【化1】



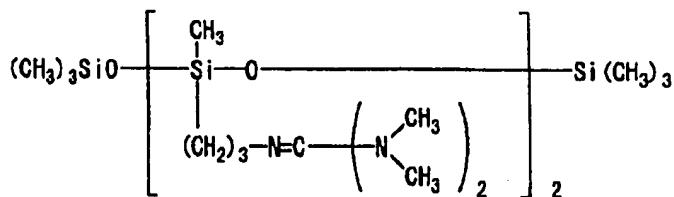
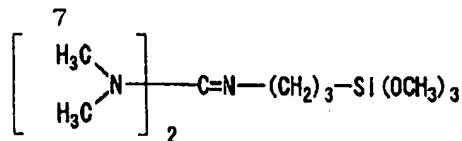
【0014】等を挙げることができる。上記架橋剤の配合量は、上記(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対し、0~20重量部が好ましい。この配合量が多過ぎると、作業性や、硬化後における接着性等の物性が低下する場合がある。なお、(A)成分のオルガノポリシロキサンとして、生ゴム状のものを用いる場合には、必ずしも用いなくてもよい。

【0015】縮合触媒は、必要に応じて上記架橋剤と併用すればよく、例えば、鉛-2-エチルオクトエート、ジブチルすずジオクトエート、ジブチルすずアセテート、ジブチルすずジラウレート、ブチルすず-2-エチルヘキソエート、鉄-2-エチルヘキソエート、コバルト-2-エチルヘキソエート、マンガン-2-エチルヘキソエート、亜鉛-2-エチルヘキソエート、カプリル酸第1すず、ナフテン酸すず、オレイン酸すず、ブチル酸すず、ナフテン酸チタン、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸亜鉛等の有機カルボン酸の金*

* 属塩；テトラブチルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシリチタネート、トリエタノールアミンチタネート、テトラ(イソプロペニルオキシ)チタネート等の有機チタン酸エステル；オルガノシロキシチタン、 β -カルボニルチタン等の有機チタン化合物；アルコキシアルミニウム化合物；3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン等のアミノアルキル基置換アルコキシシラン；ヘキシリジン、リン酸ドデシルドデシルアミン等のアミン化合物及びその塩；ベンジルトリエチルアンモニウムアセテート等の第4級アンモニウム塩；酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、臭酸リチウム等のアルカリ金属の低級脂肪酸塩；ジメチルヒドロキシリルアミン、ジエチルヒドロキシリルアミン等のジアルキルヒドロキシリルアミン；式：

【0016】

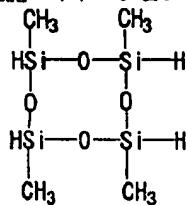
【化2】



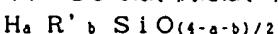
【0017】等のグアニジン化合物及びグアニジル基含有シラン若しくはシロキサン等を挙げることができる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせた混合物として使用することができる。該縮合触媒は、(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部当り、通常、0.05~1.0重量部使用される。

【0018】(ii)付加硬化型

本発明の組成物を付加硬化型とするためには、硬化剤として、分子中にケイ素原子に直接結合する水素原子を2個以上持つハイドロジエンポリシロキサンとヒドロシリル化反応触媒との組合せを用いる。この場合、(A)成分のオルガノポリシロキサンとしては、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等の脂肪族不飽和基を有するものが使用される。上記ハイドロジエンポリシロキサンは、



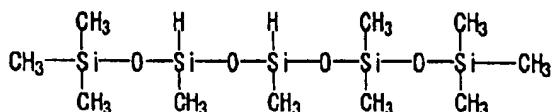
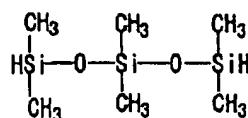
*サンは、架橋剤として作用する。これはヒドロシリル化反応触媒の作用により、そのSi-H基が、(A)成分が有する脂肪族不飽和基に付加反応し、架橋が形成され、組成物が硬化する。上記の分子中にケイ素原子に直接結合する水素原子を2ヶ以上持つハイドロジエンポリシロキサンとしては、例えば、下記平均組成式：



(式中、R'は脂肪族不飽和結合を有しない同種又は異種の非置換又は置換の1価炭化水素基であり、a及びbは、 $0 < a < 2$ 、 $1 \leq b \leq 2$ 、かつ $2 \leq a+b \leq 3$ を満足する数である)で示されるものが挙げられ、具体的には、例えば、

【0019】

【化3】



【0020】等を挙げることができる。該ハイドロジエンポリシロキサンの使用量は、(A)成分のオルガノポリシロキサンの不飽和基の数によって決定され、通常、ハイドロジエンポリシロキサンのケイ素原子に結合した水素原子の数に対する、(A)成分のオルガノポリシロキサンの不飽和基の数の比が、0.5~2になるような量が好ましい。ヒドロシリル化反応触媒としては、例えば、白金又は白金族化合物が使用される。該ヒドロシリル化反応触媒は、(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部当り、通常、1~100ppmの範囲で使用される。

【0021】(iii) パーオキサイド硬化型

※加熱による硬化型とするには、硬化剤として、例えば、40 ベンゾイルパーオキサイド、ビス(2,4-ジフルオルベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等の過酸物触媒が添加される。該触媒の配合量は、上記(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対し、0.01~5重量部が好ましい。

※50 【0022】(充填剤)上記充填剤としては、オルガノ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.